Über ringförmige Derivate
des
o-Amidobenzyläthylamins und o-Amidodibenzylamins.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen
vorgelegt von

Seb. Dormeir
aus Freising.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1893.

Seiner teuren Gattin Ida,
geb. Mehling

in Liebe gewidmet

vom Verfasser.

Es gereicht mir zur angenehmen Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, in dessen Institut vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, meinen besten Dank auszusprechen.

Ebenso fühle ich mich zu grossem Danke Herrn Privatdozent Dr. M. Busch gegenüber verpflichtet, auf dessen Anregung und unter dessen vielfacher Unterstützung diese Arbeit vollendet wurde.

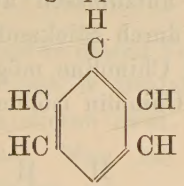
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0197

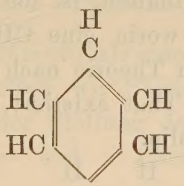
Einleitung.

Die in dieser Abhandlung verzeichneten Untersuchungen gehören einem neueren Gebiete an, welchem erst in den letzten Jahren durch erspriessliche Forschungen die jetzige ungeheure Ausdehnung zu teil geworden ist. Sie beziehen sich auf Abkömmlinge des Pyridins und Chinolins, welche bekanntlich als die Stammsubstanzen der meisten Alkaloïde zu betrachten sind.

Das Pyridin ist aufzufassen als Benzol, in welchem eine Methingruppe durch N ersetzt ist.



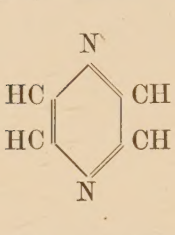
Benzol.



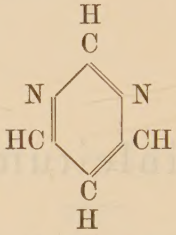
Pyridin.

Die Diazine, oder kurzweg Azine genannt, enthalten einen sechsgliedrigen aus vier C-Atomen und zwei N-Atomen bestehenden Ring und können als Derivate des Pyridins, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist, aufgefasst werden. Entsprechend der relativen Stellung der zwei Stickstoffatome existieren drei isomere Diazinkerne, welche wir als Orthodiazin, Metadiazin und Paradiazin bezeichnen.

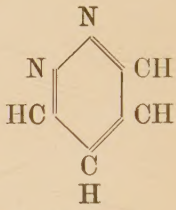
Nach der Nomenklatur von Widmann[1]) bezeichnet man diese Verbindungen als Piazin, Miazin, Oiazin, doch sind heute die Benennungen: Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin gebräuchlicher.



Paradiazin, Pyrazin.



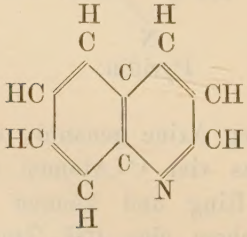
Metadiazin, Pyrimidin.



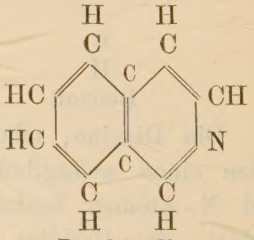
Orthodiazin, Pyridazin.

Man kennt von den Derivaten dieser Gruppe noch wenige. Ebenso sind Derivate des einfachsten Triazins, welches drei Atome N im Kern enthält, bis jetzt noch nicht dargestellt.

Der einfachste Repräsentant von denjenigen Verbindungen, welche ausser dem Benzolkern einen Azinkern enthalten, ist das Chinolin, aufzufassen als Naphthalin, worin eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist. Der Theorie nach sind zwei Chinoline möglich und in der That existiert ein dem Chinolin isomeres, das Isochinolin.



Chinolin.

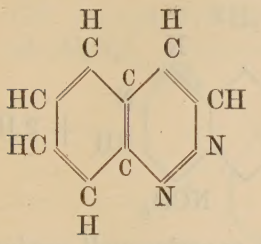


Isochinolin.

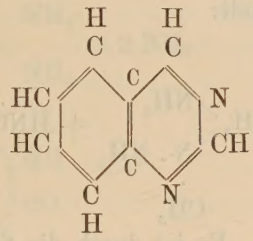
Die Stickstoffverbindungen im Doppelbenzolkern bezeichnet man als Benzoazine. Sie enthalten ausser

[1]) Journal f. prakt. Chemie 249, 1.

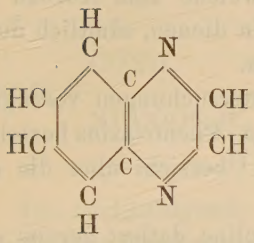
dem Benzolkern einen zweiten Kern mit zwei Stickstoff- und zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen und treten in vier Isomeren auf. Je nach der Stellung der Stickstoffatome hat man:



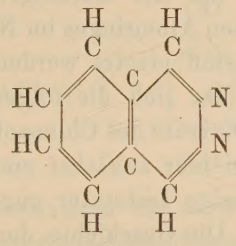
Cinnolin.



Chinazolin.

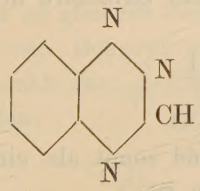


Chinoxalin.

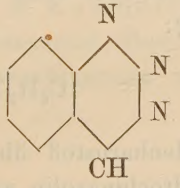


Opiazin.

Wird in diesen Verbindungen nochmals eine Methingruppe durch N ersetzt, so erhalten wir Phentriazine; deren existieren zwei, je nach der Stellung der Stickstoffatome. Man hat sie als α- und β-Phentriazine unterschieden.



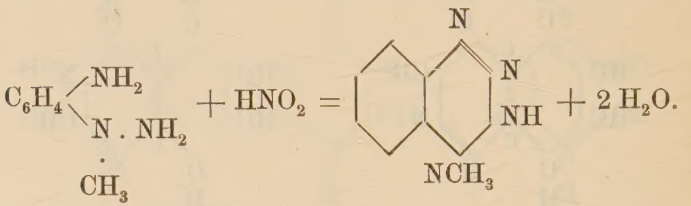
α-Phentriazin.



β-Phentriazin.

Tetrazine, Verbindungen, in denen die vier Methingruppen, welche zum Aufbau des zweiten Atomringes im Naphthalin dienen, sämtlich durch Stickstoff ersetzt

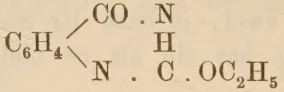
sind, haben zuerst S. Ruhemann[1]) und W. Elliott dargestellt. Es sei hier noch kurz einer Synthese eines Phentetrazins Erwähnung gethan, welches A. Hempel[2]) durch Diazotierung des o-Amidophenylmethylhydrazins erhielt:



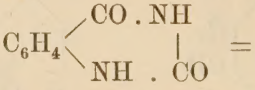
Es ist durch die Synthese experimentell erwiesen, dass die vier Methingruppen, welche zum Aufbau des zweiten Atomringes im Naphthalin dienen, sämtlich durch Stickstoff ersetzt werden können.

Da sich die folgenden Untersuchungen vorzüglich auf Derivate des Chinazolins und β-Phentriazins beziehen, so sei hier zunächst eine kurze Übersicht über die einschlägige Litteratur gegeben.

Die Geschichte der Chinazoline datiert bereits vom Jahre 1869, indem P. Griess[3]) beim Einleiten von Cyon in eine alkoholische Lösung von o-Amidobenzoësäure einen Körper von der Zusammensetzung:



erhielt, welcher beim Kochen mit Salzsäure in die Verbindung:

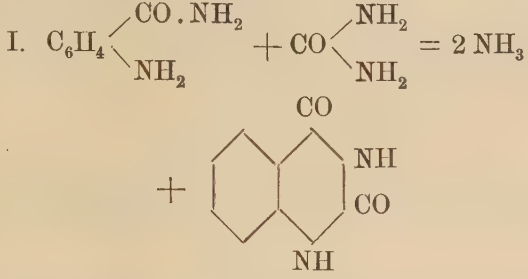


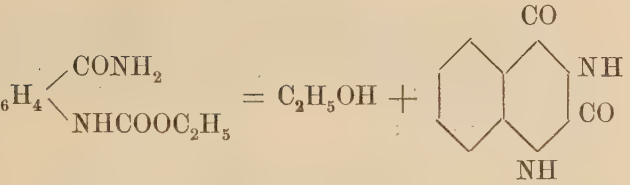
Benzoylenharnstoff übergeht und somit als ein Diketotetrahydrochinazolin aufzufassen ist.

---

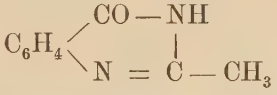
[1]) Ber. d. chem. Ges. XXII 5701.
[2]) Journ. f. pr. Chem. 41, 176.
[3]) Berichte d. chem. Ges. II 415, XI 1985.

Derselbe Körper entsteht nach Abt[1]) ferner, sowohl bei der Einwirkung von Harnstoff auf o-Amidobenzamid, als auch durch innere Kondensation aus dem Carboxäthyl-o-amidobenzamid.



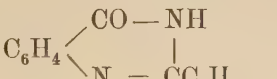


Die nächstfolgende Arbeit verdanken wir A. Weddige.[2]) Er gewann aus Anhydro-o-Amidobenzamid mit Alkali und Jodmethyl eine Verbindung, welche er als β-Methyl-δ-oxychinazolin:



bezeichnete.

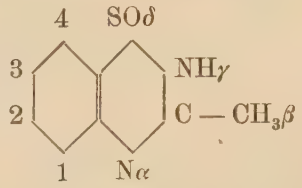
Fast zu gleicher Zeit erhielt M. Koerner[3]) durch Erhitzen von Benzoyl-o-Amidobenzamid über seinen Schmelzpunkt das: β-Phenyl-δ-oxychinazolin von der Konstitution:



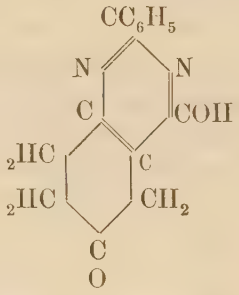
---

[1]) Journal f. prakt. Chemie 39, 140.
[2]) Ber. XX 630.
[3]) Ber. XX 630.

Niementowski[1]) gelang es, β-Methyl-δ-oxy-m-toluchinazolin aus o-Nitro-p-tolunitril herzustellen, indem er dasselbe reduzierte, worauf durch Umlagerung von einem Molekül Wasser o-Amido-p-Tolylamid erhalten wurde. Letzteres kochte er längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, und es resultierte ein Körper von der Zusammensetzung:



A. Pinner[2]) liess auf Benzamidin Succinylbernsteinsäureäther einwirken, und es entstand unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure ein Produkt von folgender Zusammensetzung:



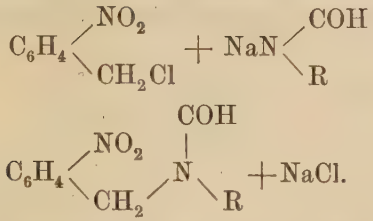
Es würde als Tetrahydrophenyloxyketochinazolin zu bezeichnen sein.

Im Jahre 1889 stellten C. Paal[3]) und M. Busch eine Reihe sauerstofffreier Chinazolinbasen dar. Sie gingen vom o-Nitrobenzylchlorid aus und fanden, dass letzteres nur mit den Natriumverbindungen formylierter aromatischer Basen glatt reagiert, nicht aber mit Acet-

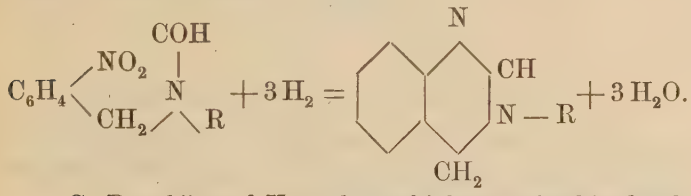
---

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXI 1537.
[2]) Ber. d. chem. Ges. XXII 2624.
[3]) Ber. d. chem. Ges. XXII 2683—2702.

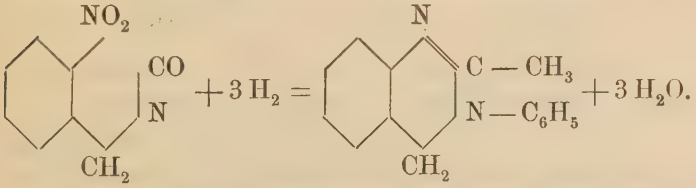
aniliden u. s. w. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:



Durch Reduktion der so entstandenen o-Nitrobenzylaminderivate bilden sich unter Wasserspaltung die entsprechenden Chinazolinderivate:



C. Paal[1]) und Krecke erhielten weiterhin durch Reduktion des Acetyl-o-nitrobenzylanilins mit Zinn und Salzsäure ein gut krystallisiertes Zinkdoppelsalz, aus welchem sie durch Zerlegen mit H_2S zum salzsauren 2-Methyl-3-phenyldihydrochinazolin gelangten.



Eine andere Bildungsweise fanden sie noch in der Destillation des Amidobenzylacetanilids, welches dabei glatt unter Wasserabspaltung in das oben genannte Chinazolin übergeht.

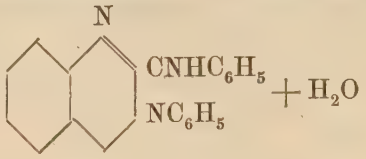
C. Paal[2]) und Bodewig liessen ferner auf o-Nitrobenzylanilin Phenylcyanat einwirken und hofften

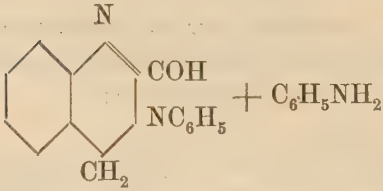
---

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXIII 2635.

[2]) Ber. d. chem. Ges. XXIV 1157.

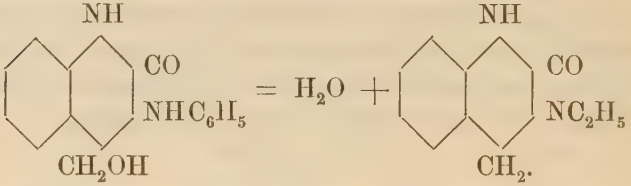
durch Reduktion des entstandenen Nitrobenzyldiphenylharnstoffes ein Anilidophenyldihydrochinazolin zu gewinnen. Der Prozess verlief aber auf folgende Weise:





= 3 (n) Phenyl - 2 = oxydihydrochinazolin.

Es ist dies insofern interessant, als Soederbaum[1]) und Widmann einen isomeren Körper erhielten, welchen sie als Benzophendihydroacimiazin bezeichnen.



Die beiden Basen erwiesen sich jedoch nach genauen Untersuchungen als durchaus verschieden.

Wie C. Paal[2]) fand, bilden sich die Phenyldihydrochinazoline auch direkt beim Erhitzen von o-Amidobenzylamin mit Ameisensäure.

Wie jedoch Soederbaum und Widmann[3]) späterhin zeigten, tritt in diesen Fällen keine Ringschliessung ein, sondern es bilden sich die entsprechenden Amidoverbindungen, z. B.:

---

[1]) Ber. XXII 1670, 2934, 2938.
[2]) Dies. XXIII 531.
[3]) Ber. XXIII 2186.

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ CO\,.\,C_6H_5\\ CH_2N\,.\,C_6H_5\end{cases} + 3H_2 =$$

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ CO\,.\,C_6H_5\\ CH_2N\,.\,C_6H_5.\end{cases} + 2H_2O$$

S. Gabriel[1]) und Jansen erhielten in der Erwartung, durch Destillation des o-Amidobenzylbenzamids ein Phenyldihydrochinazolin zu erhalten, ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Produkt, welches sich als Phenylchinazolin:

$$C_6H_4\begin{cases}CH=N\\ N=C\,.\,C_6H_5\end{cases}$$

erwies.

Gabriel[2]) bewies, dass sich durch Wasserabspaltung aus o-Amidobenzylacetamid und Amidobenzylacetmethylamid Methyl- und Dimethyldihydrochinazoline bilden:

I. $$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,NH\,.\,COCH_3\\ NH_2\end{cases} - H_2O =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,NH\\ N=C\,.\,CH_3\end{cases}$$

β-Methyldihydrochinazolin.

II. $$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,N(CH_3)COCH_3\\ NH_2\end{cases} - H_2O =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3-N\,.\,CH_3\\ N=C\,.\,CH_3\end{cases}$$

$= \beta$-γ-Dimethyldihydrochinazolin.

---

[1]) Ber. XXIII 2807 b.
[2]) Ber. XXIV 3096 b.

Ausserdem gewann er durch Reduktion aus Nitrobenzylformamid ein Dihydrochinazolin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2NHCOH\\NO_2\end{cases} + 6\,H - 3\,H_2O =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\,.\,NH\\N = CH.\end{cases}$$

Gabriel im Verein mit C. Wolff kam abermals auf das o-Amidobenzylbenzamid zurück und erhielt β-Phenylverbindungen der Chinazolinreihe, indem er dasselbe nicht destillierte, sondern auf 250° so lange erhitzte, als Wasser entwich. Auch verdanken wir obigen Forschern die ersten Äthylverbindungen der Chinazolinreihe, indem sie aus o-Nitrobenzylaminchlorhydrat mit Natriumpropionat und Propionsäure das o-Nitrobenzylpropionamid herstellten, dasselbe reduzierten und der Destillation unterwarfen.

Nun folgen wieder eine Reihe von interessanten Versuchen von M. Busch[1]), welcher eine neue Synthese von Keto- und Thiochinazolinen auffand.

Wie bereits erwähnt, stellte P. Griess das erste Chinazolin dar durch Einwirkung von Harnstoff auf Amidobenzoësäure; er belegte diesen Körper mit dem Namen Benzoylenharnstoff.

Es bilden sich nun, wie M. Busch nachgewiesen hat, solche Abkömmlinge des Harnstoffs und Thioharnstoffs mit sechsgliedrigen Ringkomplexen auch, wenn man Phosgen oder Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylamin und dessen Derivate einwirken lässt.

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2NHR\end{cases} + COCl_2 =$$

$$2\,HCl + C_6H_4\begin{cases}NH - CO\\CH_2 - NR.\end{cases}$$

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXV 2853.

$$\text{II. } C_6H_4\begin{cases}CH_2NHR\\NH_2\end{cases} + CS_2 =$$

$$H_2S + C_6H_4\begin{cases}NH - CS\\CH_2 - NR.\end{cases}$$

M. Busch bewies ferner, dass das aus Phosgen und o-Amidobenzyl-p-anilin hergestellte Phenyltetrahydroketochinazolin identisch ist, wie ein durch CS_2 und nachherige Oxydation gewonnenes.

In diesem Jahre fand A. Koetz[1]), dass sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf das von Abt aus Benzoylenharnstoff mittelst Phosphorpentachlorid dargestellte Dichlorchinazolin:

$$C_6H_4\begin{cases}CH = N\\N = CCl\end{cases}$$

neben Chlorammonium ein Diamidochinazolin:

$$C_6H_4\begin{cases}C(NH_2) = N\\N = C(NH_2)\end{cases}$$

bildet; ebenso entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat ein Dithiochinazolin, für welches man zwei Formeln aufstellen kann:

$$\text{I. } C_6H_4\begin{cases}CS - NH\\NH - CS\end{cases} \text{ oder}$$

$$\text{II. } C_6H_4\begin{cases}C(SH) = N\\N = C(SH).\end{cases}$$

Kürzliche Untersuchungen von O. Widmann[2]) haben ergeben, dass eine Verschiedenheit zwischen der Phenyl- und p-Tolylreihe in Bezug auf die von C. Paal und M. Busch aufgefundene Reaktion nicht besteht, dass vielmehr die Nitroverbindungen je nach den

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 47, 303.
[2]) Ber. d. chem. Ges. XXVI 374.

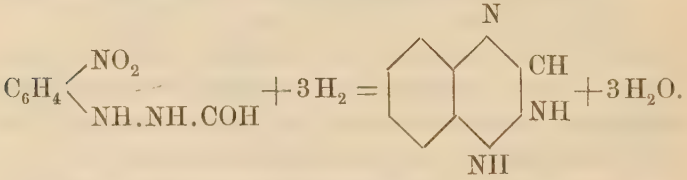
Reaktionsbedingungen zu Amidoderivaten reduziert oder aber in Anhydrobasen übergeführt werden.

Es sei mir noch in Kurzem gestattet, einen Blick auf die bisherigen synthetischen Arbeiten auf dem Gebiete der Phentriazine zu werfen.

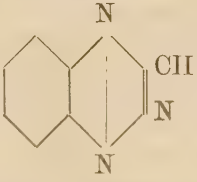
Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die o-Diamine der Benzolkohlenwasserstoffe entsteht eine Klasse stickstoffreicher Körper, die P. Griess zuerst mit dem Namen Azimide bezeichnet hat.

Wie früher bereits angedeutet, unterscheiden wir α- und β-Phentriazine. Die bis jetzt bekannten Glieder der α-Reihe sind sauerstofffrei, während die β-Phentriazine in beiden Formen existieren.

A. Bischler[1]) reduzierte die Formylverbindung des o-Nitrophenylhydrazins mit Natriumamalgam und Essigsäure, worauf er eine Masse, bestehend aus dem Phentriazin und der Dihydroverbindung, gewann:



Dieses α-Phendihydrotriazin giebt leicht zwei Wasserstoffatome ab und geht in das α-Phentriazin über, für welches er nachstehende Formel aufstellte:



Ganz unabhängig von obigem Forscher unterzog sich Hempel[2]) der Arbeit, o-Amidophenylhydrazin in

[1]) Ber. XXII 2806.

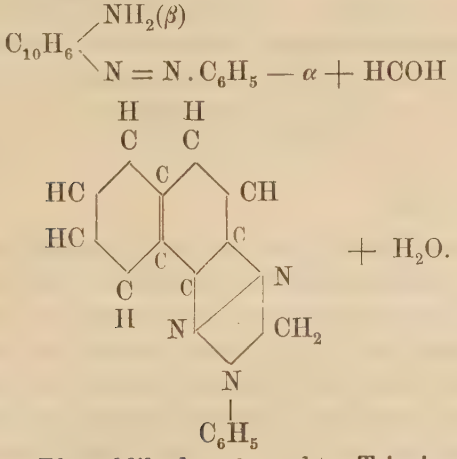
[2]) Ber. d. chem. Ges. XXIII 326.

α-Phentriazin überzuführen, indem er die Acetylverbindung des o-Amidophenylmethylhydrazins herstellte; es bildete sich dabei unter Zuhilfenahme von Phosphorsäureanhydrid, als wasserentziehendes Mittel nicht die erwartete Dimethylverbindung, sondern unter Abspaltung der beiden Methylgruppen das α-Phentriazin:

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}NHCOCH_3\\N(CH_3)NH_2\end{matrix} - H_2O = C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}N-CH\\N-N\end{matrix} + 2CH_3.$$

Diese Reaktion geht aber nur in der Kälte vor sich. Auf diese Weise erhielt er ein Produkt von gelben Krystallen, welche mit dem von Bischler gewonnenen Produkt vollkommen übereinstimmen.

H. Goldschmidt[1]) und A. Poltzer gewannen zusammengesetzte Triazine, welche sie durch Kondensation von Benzolaza-β-naphthylamin mit verschiedenen Aldehyden fanden, so:



Phenyldihydro-β-naphto-Triazin.

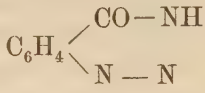
Analog lieferten die Untersuchungen von Meldola[2]) und M. Forster substituierte Diphenylnaphtotriazine auf synthetischem Wege.

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXIV 1004, 1007.

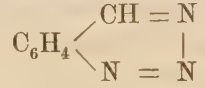
[2]) Ber. d. chem. Ges. XXIV 948.

Die β-Phentriazine sind in sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien Derivaten bekannt. Eines der ersteren verdanken wir A. Weddige[1]) und Finger, während die Gewinnung letzterer das Verdienst von M. Busch[2]) geworden ist.

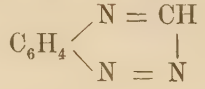
Im Jahre 1886 wurde von A. Weddige und Finger durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf salzsaures o-Amidobenzamid ein Körper hergestellt, für welchen sie die Konstitution:



annahmen. Diese von Finger Benzimid genannte Verbindung steht zu dem β-Phentriazin:



in nächster Beziehung. Die Theorie liess einen diesem Triazin isomeren Körper voraussehen; welcher zum Unterschied von obigen als α-Phentriazin:

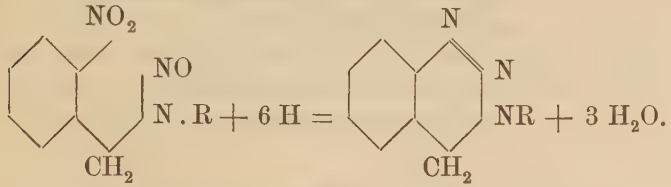


bezeichnet wird.

Im Jahr 1892 gelang es M. Busch[3]), eine Synthese von β-Phentriazinen aufzufinden, die eine ausgedehnte Anwendung zulässt. Wie bereits oben erwähnt, war bis jetzt von den β-Phentriazinen nur ein sauerstoffhaltiger Abkömmling bekannt, welcher von Weddige und Finger aus dem o-Amidobenzamid gewonnen und von Finger Benzazimid bezeichnet wurde. Nachdem die Untersuchungen von C. Paal und M. Busch sowie von C. Paal und Krecke ergeben hatten, dass die

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 35, 262.
[2]) Ber. XXV 445.
[3]) Ber. XXV 445, 452.

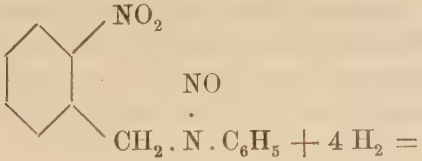
acylierten Nitrobenzylaminbasen unter bestimmten Bedingungen durch Reduktion unter Ringschliessung in Anhydroverbindungen, Derivate des Dihydrochinazolins, übergehen, schien es nicht unmöglich, dass in analoger Weise durch Reduktion der durch Einwirkung von salpetriger Säure aus den o-Nitrobenzylaminderivaten entstehenden Nitrosamine sich nach folgender Gleichung direkt Phendihydrotriazine bilden könnten:

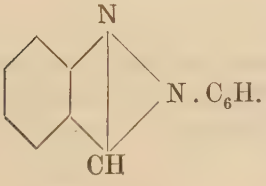


Die Reduktion verläuft jedoch nicht in dieser Weise, sondern es bilden sich je nach der Art des reduzierenden Agens verschiedene Körper, wie aus nachstehenden Gleichungen ersichtlich.

Das o-Nitrobenzylphenylnitrosamin liefert so bei der Reduktion mit:

I. Zinn und Salzsäure:





Phenylindazol.

II. Natriumamalgam:
o-Amidobenzylanilin.

$+ 6\ H_2 =$

$+ NH_3 + 3\ H_2O.$

III. Zinkstaub und Eisessig:

$+ 5\ H_2 =$

$+ 3\ H_2O.$

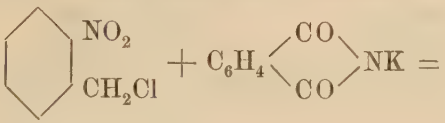
Amidobenzylphenylhydrazin.

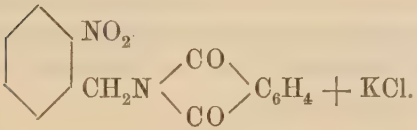
Nach längeren Versuchen fand obiger Forscher ein geeignetes Mittel zur Darstellung der β-Phentriazine in der salpetrigen Säure, welche bei der Einwirkung auf Amidobenzylphenylhydrazin ein schön krystallisierendes Produkt lieferte.

Von Herrn Privatdozent Dr. Busch wurde ich nun veranlasst, neue Derivate, ausgehend von o-Nitrobenzylamin, o-Nitrobenzyläthylamin und o-Nitrobenzylmethylamin darzustellen, welche in Folgendem abgehandelt werden.

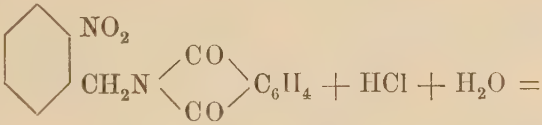
Theoretischer Teil.

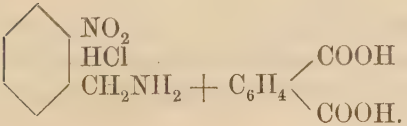
Lässt man o-Nitrobenzylchlorid bei geeigneter Temperatur auf Phtalimidkalium einwirken, so bildet sich nach den Untersuchungen von S. Gabriel o-Nitrobenzylphtalimid nach folgender Gleichung:





Wird dasselbe unter Druck mit Salzsäure erhitzt, so spaltet es sich in o-Nitrobenzylaminchlorhydrat und Phtalsäure:



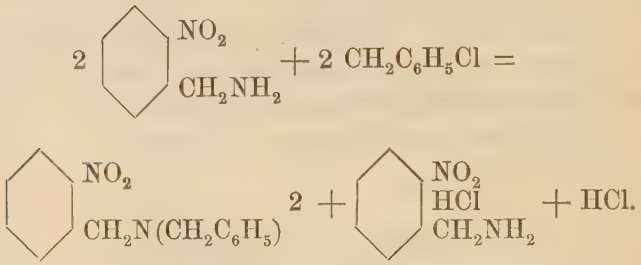


Diese Verbindungen sind zuerst von S. Gabriel[1]) hergestellt worden.

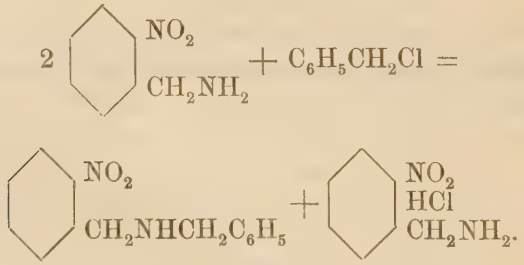
[1]) Ber. d. chem. Ges. XXV. 3031.

Um ein benzyliertes o-Nitrobenzylamin zu erhalten, liess ich Benzylchlorid auf die freie Base einwirken; je nachdem ich die Operation vollzog, erhielt ich zwei verschiedene Körper.

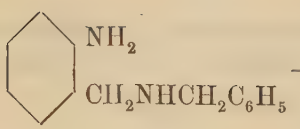
Wird o-Nitrobenzylamin mit Benzylchlorid eine Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt, so bildet sich o-Nitrobenzyldibenzylamin auf folgende Weise:



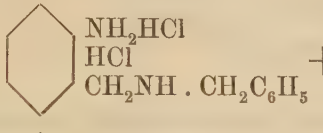
Erwärmt man jedoch o-Nitrobenzylamin mil Alkohol am Rückflusskühler mehrere Stunden, so erhält man o-Nitrobenzylbenzylamin, und der chemische Prozess gestaltet sich folgendermassen:

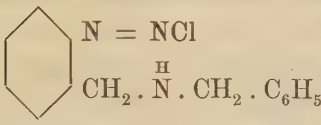


Durch Reduktion wird das o-Nitrobenzylbenzylamin in o-Amidobenzylbenzylamin übergeführt. Die Reaktion findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck:

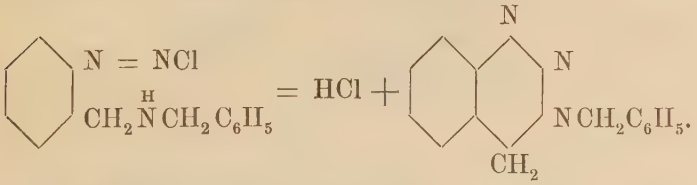


Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures o-Amidobenzylbenzylamin entsteht: β-Phenbenzyldihydrotriazin. Intermediär bildet sich das Diazochlorid der Amidoverbindung.

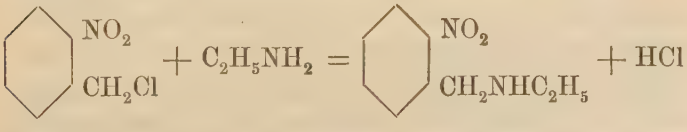




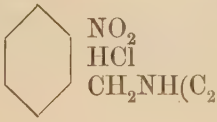
Dieses Diazochlorid spaltet spontan Salzsäure ab und geht in das gewünschte Triazin über.



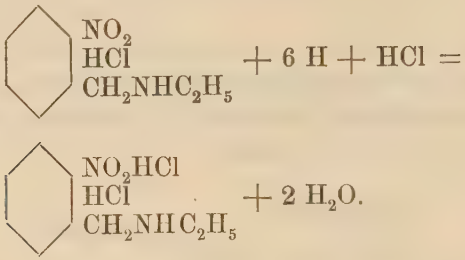
Wie Gabriel gezeigt hat, vereinigt sich o-Nitrobenzylchlorid mit Äthylamin unter Austritt von Salzsäure zu o-Nitrobenzyläthylamin.



welches durch Anlagerung von einem Molekül HCl das salzsaure Salz bildet:

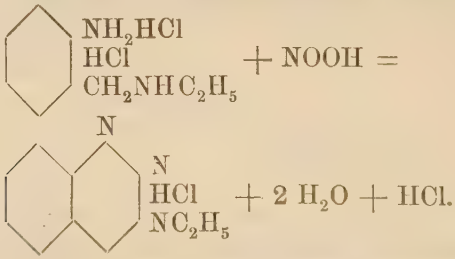


Wird dieses Salz reduziert, so erhält man o-Amidobenzyläthylamindichlorhydrat. Die Reaktion findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck:



Der Analyse nach haben sich zwei Moleküle Chlorwasserstoff angelagert.

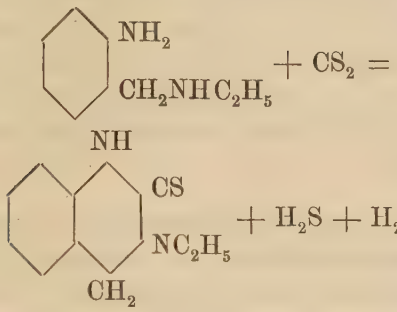
Lässt man salpetrige Säure auf gelöstes o-Amidobenzyläthylamindichlorhydrat einwirken, so resultiert β-Phenäthyldihydro-Triazin. Die Reaktion geht in folgender Weise vor sich:



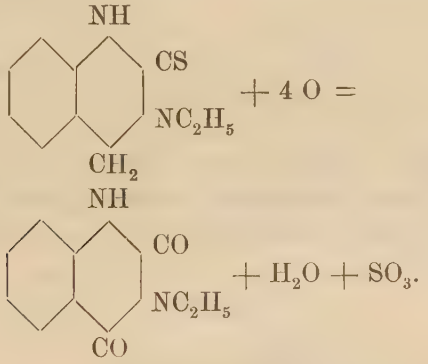
Wie M. Busch[1]) nachgewiesen hat, bildet Amidobenzylamin und dessen Derivate, wenn man CS_2 einwirken lässt, Abkömmlinge des Harnstoffs und Thioharnstoffs mit sechsgliedrigen Ringen, die als Abkömmlinge des Chinazolins aufzufassen sind. Diese Synthese lässt sich auch beim Amidobenzyläthylamin bewerkstelligen. Letztere Base wurde in geeigneter Weise mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Der entstandene schwefelhaltige Körper erwies sich als ein Äthylthiotetrahydro-

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXV 2853.

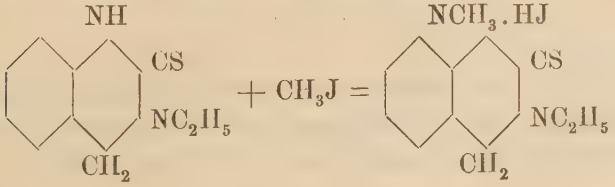
chinazolin. Die Reaktion verläuft demgemäss auf folgende Weise:



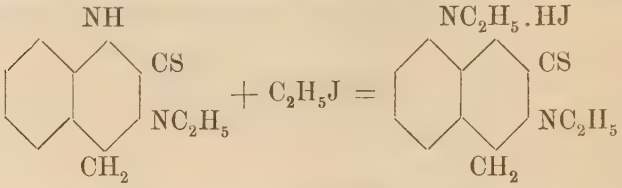
Durch Oxydation des Äthylthiotetrahydrochinazolins mit Kaliumpermanganat bildet sich unter Abscheidung von Braunstein ein Diketoprodukt, indem sowohl der Schwefel wie die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt werden, wie aus nachstehender Gleichung ersichtlich:



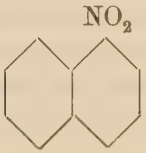
Lässt man Jodmethyl auf Äthylthiotetrahydrochinazolin in geeigneter Weise einwirken, so erhält man das jodwasserstoffsaure Salz einer neuen Base:



Analog ist der Vorgang, wenn man Jodäthyl auf dieses Chinazolin einwirken lässt:



Lässt man auf die wässerige Lösung von o-Nitrobenzyläthylaminchlorhydrat in geeigneter Weise salpetrige Säure einwirken, so entsteht o-Nitrobenzyläthylnitrosamin:



$$CH_2NHHClC_2H_5 + N\alpha NO_2 =$$

$$+ N\alpha Cl + H_2O.$$

Dieses Produkt sollte durch Reduktion in das o-Amidobenzyläthylphenylhydrazin übergeführt werden; die Reduktion verlief jedoch in folgender Weise:

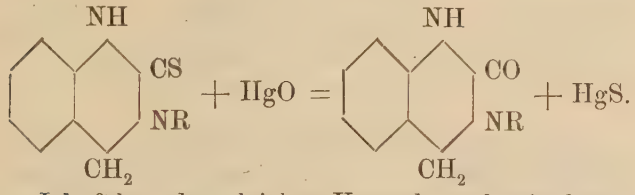
$$+ 12\,H =$$

$$+ NH_3 + 3\,H_2O.$$

Durch die Analyse des oxalsauren Salzes der gewonnenen Base, sowie ferner durch Vergleichung dieses Salzes mit dem Oxalat des o-Amidobenzyläthylamins

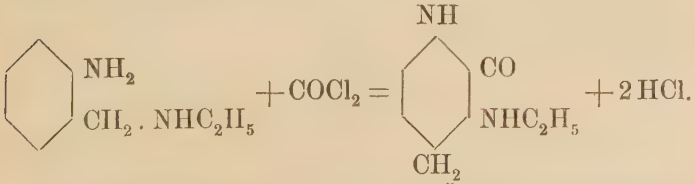
wurde die Identität der gewonnenen Base mit der letztgenannten dargethan.

Nach den Untersuchungen von M. Busch[1]) lassen sich, wenn man frisch gefälltes Quecksilberoxyd unter Druck bei geeigneter Temperatur mit den Thiotetrahydrochinazolinen zusammenbringt, das Schwefelatom durch ein Sauerstoffatom ersetzen nach folgender Gleichung:



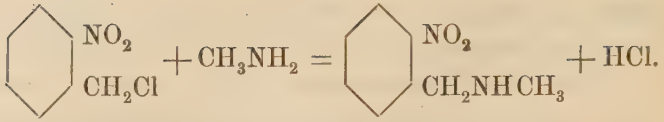
Ich führte den gleichen Versuch auch mit dem von mir gewonnenen Äthylthiotetrahydrochinazolin aus, jedoch war die Ausbeute an dem mit HgO erhaltenen Oxydationsprodukt so mangelhaft, dass die Zusammensetzung desselben durch die Analyse leider nicht bestimmt werden konnte, jedoch stimmte der Schmelzpunkt der erhaltenen minimalen Menge annähernd mit dem aus Phosgen und Amidobenzyläthylamin gewonnenen Äthylthioketotetrahydrochinazolin überein, sodass dadurch die Identität und damit die nachstehend angeführte Zusammensetzung des entstandenen Körpers nahegelegt wird.

o-Amidobenzyläthylamin und Phosgen wirken in folgender Weise auf einander ein:

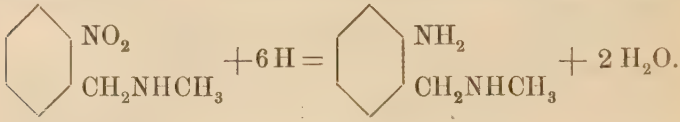


In derselben Weise wie mit Äthylamin verbindet sich o-Nitrobenzylchlorid mit Methylamin unter Austritt von Salzsäure zu o-Nitrobenzylmethylamin:

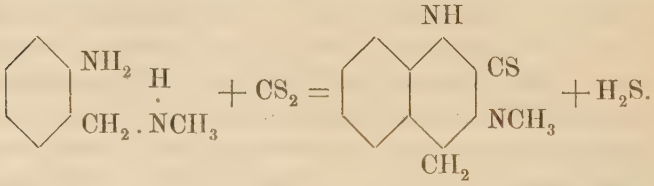
[1]) Ber. d. chem. Ges. XXV 2853.



Dieses geht durch Reduktion in das o-Amidobenzylmethylamin über, welches zuerst von M. Busch hergestellt wurde:



Lässt man Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylmethylamin einwirken und erwärmt einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so bildet sich unter Austritt von Schwefelwasserstoff Methylthiotetrahydrochinazolin, wie aus dieser Gleichung ersichtlich:



Ausgangsmaterial.

o-Nitrobenzylamin.

Der Darstellung obiger Verbindung geht die des o-Nitrobenzylphtalimids voraus. Es wurde nach der Vorschrift von C. Wolff[1]) gearbeitet mit geringen Abänderungen bezüglich der Temperatur.

Ungefähr äquivalente Mengen o-Nitrobenzylchlorid und Phtalimidkalium werden in einer grossen Reibschale unter einem gut ziehenden Abzuge fein gepulvert, mit dem anderthalbfachen Gewicht scharf getrockneten und fein zerriebenen Kochsalzes innig gemischt, in einen trockenen Kolben gebracht und im Ölbade, das bereits auf 50° angewärmt ist, auf 120° eine halbe Stunde erhitzt; dann steigert man die Temperatur auf 150° und lässt nun ziemlich im Ölbad erkalten, worauf die Reaktion beendigt ist. Ein höheres Steigern der Temperatur ist zu vermeiden, da man sonst ein dunkelgefärbtes Produkt erhält. Das fast weisse Produkt wird mehrmals mit heissem 96 % Alkohol behufs Entfernung von unverändertem o-Nitrobenzylchlorid ausgewaschen. Es bleibt dann die Phtalimidoverbindung als ein gelblichweisses Pulver zurück. Die Ausbeute beträgt ungefähr 80 % des angewendeten Benzylchlorids.

Um das Nitrobenzylphtalimid zu spalten, setzt man der Salzsäure zweckmässiger etwas Eisessig hinzu, weil dieser die Phtalimidoverbindung zu lösen vermag und dadurch der Einwirkung der Salzsäure zugänglicher macht. Zweckmässig erwiesen sich folgende Verhältnisse.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXV 3031.

35 gr Phtalimidoverbindung werden mit 35 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 und 35 ccm Eisessig während drei Stunden im Schiessrohr auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten bemerkt man dann in der rötlich gefärbten Eisessiglösung eine reichliche Abscheidung schwach gefärbter Krystalle. Dieselben werden abfiltriert und Filtrat sowie Krystallbrei gesondert behandelt. Der weitaus grösste Teil des gesuchten o-Amidobenzyläthylaminchlorhydrats ist im Krystallbrei mit Phtalsäure gemischt enthalten und kann von ihm durch Ausziehen mit kaltem Wasser getrennt werden, wobei die Säure zurückbleibt. Die Eisessiglösung wird erst über freiem Feuer, später unter Alkoholzusatz auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, filtriert die Lösung und dampft wiederum ein, wobei eine zweite Portion des gewünschten Chlorhydrats zurückbleibt. Diese Operation muss zur Reinigung wiederholt werden. Das o-Nitrobenzylaminchlorhydrat wird schliesslich durch Umkrystallisieren aus 96 %igem Alkohol als farblose Krystallmasse erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt ungefähr ein Drittel des angewendeten o-Nitrobenzylchlorids.

o-Nitrobenzyläthylamin.

15 gr umkrystallisiertes o-Nitrobenzylchlorid werden in 150 ccm absoluten Alkohol gelöst, mit 33 %iger Äthylaminlösung versetzt und das Gemisch in einer Druckflasche unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmassregeln drei Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man das Reaktionsgemisch mit viel Wasser, lässt über Nacht stehen, filtriert und dampft das Filtrat unter Zusatz von 2—3 gr Salzsäure erst über freiem Feuer, später auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Auf diese Weise wird ein unreines o-Nitrobenzyläthylaminchlorhydrat erhalten. Aus dem-

selben wird die Base abgeschieden, mit Äther ausgeschüttelt, mit Pottasche getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert, wobei man o-Nitrobenzyläthylamin als gelbliches Öl erhält. Auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure krystallisiert nach kurzer Zeit, während welcher man die betreffende Lösung in den Exsiccator bringt und evacuiert, das Chlorhydrat in schönen gelblichweissen Nadeln aus. Aus der Mutterlauge kann durch absoluten Äther der letzte Rest gefällt werden. Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt bei 185°.

o-Nitrobenzylmethylamin.[1])

15 gr o-Nitrobenzylchlorid werden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit 45 ccm 33%igem Methylamin in einer verschlossenen Flasche eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Die klare Lösung befreit man durch Eindunsten von Alkohol und versetzt den dabei verbliebenen Rückstand mit etwa 100 ccm Wasser, wodurch sich ein Öl abscheidet, welches über Nacht beim Stehen grösstenteils krystallinisch erstarrt und wesentlich aus tertiärer Base besteht: Die vom Öl abgegossene wässerige Lösung wird auf ein kleines Volum eingeengt und dann mit 33%iger Kalilauge versetzt. Dabei entsteht eine Emulsion, welche man wiederholt mit Äther auszieht. Die Auszüge hinterlassen beim Verdunsten das o-Nitrobenzylmethylamin bei normaler Darstellung als gelbliches Öl, welches sich mässig leicht in Wasser mit alkalischer Reaktion löst. Dieses Öl wurde mit alkoholischer Salzsäure versetzt, worauf das salzsaure o-Nitrobenzylmethylamin $NO_2C_6H_4CH_2NHCH_3HCl$ in tafelförmigen Krystallen ausfällt, welche bei 175—176,5° schmelzen.

---

[1]) Gabriel, Ber. XXIV 3094.

Amidobenzylmethylamindichlorhydrat.

o-Nitrobenzylmethylamin wurden mit Zinn und Salzsäure reduziert. Nach dem Verdampfen des wässerigen Filtrates vom Schwefelzinn blieb das salzsaure Salz als schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück, welche durch Waschen mit absolutem Alkohol fast vollkommen weiss erhalten wurde. Aus dem reinen Salz wurde mit Alkali die Base als fast farbloses Öl erhalten, welches zu den später beschriebenen Versuchen diente. Das Salz schmilzt bei 217°. Da das Öl in Wasser leicht löslich ist, erhält man trotz Anwendung von höchst konzentrierter Kalilauge und öfterem Ausschütteln mit Äther eine sehr mässige Ausbeute.

Experimenteller Teil.

o-Nitro-Benzyldibenzylamin.

10 gr o-Nitrobenzylaminchlorhydrat werden durch KOH in die freie Base verwandelt, letztere in einem Becherglase mit der berechneten Menge Benzylchlorid versetzt und auf dem Wasserbade zwei Stunden bis zur Verjagung des überschüssigen Benzylchlorids erwärmt. Das Ganze erstarrt schon nach einer halben Stunde zu einem Krystallbrei von dunkelgelber Farbe. Man versetzt zuletzt mit Wasser, wobei die freie Base: o-Nitrobenzyldibenzylamin als gelbbraunes Öl abgeschieden wird, während o-Nitrobenzylaminchlorhydrat in Lösung geht und durch Eindampfen zum teil wieder zurückgewonnen wird. Erstere wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über K_2CO_3 getrocknet, Äther abdestilliert, worauf sie als gelbbraunes Öl zurückbleibt. In diesem Zustande ist sie nicht krystallisiert zu erhalten, weder in der Kälte noch im evacuierten Exsiccator. Jedoch krystallisiert diese Verbindung aus wenig absolutem Alkohol nach mehrtägigem Stehen in prachtvollen bernsteingelben durchsichtigen Säulen von beträchtlicher Grösse, welche mit der Zeit trübe werden.

Die Base ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in Essigäther, warmem Ligroïn und in heissem Gasolin, dagegen nur wenig

löslich in heissem Wasser, unlöslich in Benzol. Sie bildet leicht Salze und schmilzt schon bei 56°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1795 gr Subst. ergaben bei 740 mm Barom. u. 16° 13,44 ccm N.

0,200 gr Subst. ergaben 0,5554 CO_2.
„ „ „ „ 0,1198 H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:
75,9 % C	75,7 % C
6,59 % H	6,65 % H
8,43 % N.	8,47 % N.

o - Nitrobenzyldibenzylaminchlorhydrat.

Die freie Base wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt und alkoholische Salzsäure bis zur eintretenden sauren Reaktion hinzugefügt. Hierauf lässt man die Lösung im evacuierten Exsiccator über Ätzkali und Schwefelsäure die Nacht über stehen, worauf sie zu einem Krystallbrei erstarrt. Man saugt die Krystalle von der Mutterlauge ab und spült mit absolutem Äther nach; das Hydrochlorat bleibt dabei in fast weissen Nadeln zurück. Das Salz ist in heissem Alkohol löslich, dagegen wird es durch Wasser in die freie Base und HCl zerlegt. Zur Analyse wurde eine kleine Menge aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Xylolbad getrocknet, da die Substanz erst bei 190° schmilzt.

Die Chlorbestimmung ergab folgendes:

0,228 gr Subst. ergaben 0,089 AgCl = 0,02263 HCl.

Berechnet für $C_{21}H_{21}N_2O_2Cl$:	Gefunden:
9,88 % HCl.	9,92 % HCl.

Platindoppelsalz vom o-Nitrobenzyldibenzylaminchlorhydrat.

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown CH_2HCl\end{matrix}\!\!\diagup N\,(CH_2C_6H_5)^2\right)^2 PtCl_4.$$

Zur Darstellung des Platindoppelsalzes wurde o-Nitrobenzyldibenzylaminchlorhydrat in heissem absoluten Alkohol gelöst und diese Lösung in heisse konzentrierte, mit Salzsäure angesäuerte Platinchloridlösung filtriert. Nach dem Erkalten schied sich das Salz in goldgelben zusammenhängenden Nadeln ab, welche auf einem Filterchen gesammelt und mit kaltem absoluten Alkohol gewaschen wurden.

Das Platindoppelsalz ist sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Von kochendem Alkohol wird es schwer in Lösung gebracht. Wasser löst es in der Hitze unter teilweiser Zersetzung. Der Schmelzpunkt liegt bei 200°.

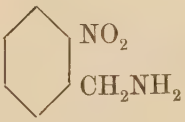
Platinbestimmung:

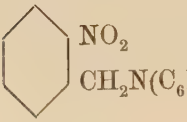
0,176 Substanz lieferten 0,0345 metallisches Platin, entsprechend 18,16 % Pt.

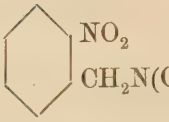
Berechnet für $C_{42}H_{42}N_4O_4Cl_6$ Pt: 18,08 % Pt.
Gefunden: 18,16 % Pt.

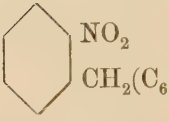
Es wurde zugleich der Versuch gemacht, das o-Nitrobenzyldibenzylamin auf andere Weise, wie vorhin angeben, zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurden 4 gr o-Nitrobenzylamin mit 3 gr Benzaldehyd auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt. Das resultierende dicke grün gefärbte Öl wurde in absolutem Alkohol gelöst und nun unter Erwärmen durch den Rückflusskühler allmählich 10 gr metallisches Natrium in kleinen Scheiben hinzugegeben. Es wurde nun so lange erwärmt, bis das Natrium verschwunden war. Hierauf wurde der festgewordene Inhalt des Kolbens mit Wasser zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Es blieb jedoch nach dem Verdunsten des Äthers eine harzige Masse zurück, welche nicht gereinigt werden konnte.

Der Prozess hätte in zwei Phasen so verlaufen können.

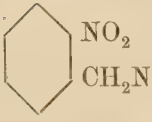
I.  $+ 2\,C_6H_5COH =$

 $+ 2\,H_2O.$

II. 



o - Nitrobenzylbenzylamin.



Da ich durch blosses Erwärmen von o - Nitrobenzylamin mit Benzylchlorid auf dem Wasserbade im offenen Gefässe anstatt zum o - Nitrobenzylbenzylamin zur Dibenzylverbindung gelangte, stellte ich weitere Versuche an, und es gelang mir schliesslich, nach folgender Methode das o - Nitrobenzylbenzylamin zu gewinnen:

Aus 16 gr o - Nitrobenzylaminchlorhydrat wird mit Kali das o - Nitrobenzylamin abgeschieden, mit Äther ausgeschüttelt, über Pottasche getrocknet, Äther abdestilliert und nun giebt man die berechnete Menge Benzylchlorid hinzu und kocht das Gemisch mit 250 ccm

absoluten Alkohol zehn Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach dieser Operation werden zwei Drittel vom Alkohol abdestilliert und nun versetzt man die konzentrierte Lösung mit schwach salzsäurehaltigem Wasser und schüttelt mit Äther aus. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers bleibt das o-Nitrobenzylbenzylamin als klares gelbbraunes Öl von schwach aromatischem Geruch zurück; dasselbe konnte in der strengsten Winterkälte nicht krystallinisch erhalten werden und wurde daher als salzsaures Salz analysiert. Die Ausbeute ist verhältnismässig eine sehr geringe.

Diese Base ist löslich in Äther, absolutem Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigäther, schwierig in Ligroïn und Gasolin, kaum in Wasser.

o-Nitrobenzylbenzylaminchlorhydrat.

Die freie Base wird in absolutem Alkohol gelöst und alkoholische Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzugefügt. Lässt man diese Lösung im luftleeren Exsiccator verdunsten, so fällt das Salz in gelben krystallinischen Flocken langsam aus. Es wird mit Wasser erst nach längerem Einwirken etwas dissociiert. In salzsäurehaltigem Wasser ist es löslich. In absolutem Alkohol löst es sich ziemlich schwer und krystallisiert daraus in weissen feinen Nadeln, welche zur Analyse benutzt wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 225°.

Chlorbestimmung:

Angew. 0,163 Substanz ergaben 0,0851 AgCl = 0,02171 HCl, entsprechend 13,34 % HCl.

Verbrennung:

0,164 angew. Subst. ergaben: 0,363 CO_2
0,081 H_2O.

0,2475 Subst. ergaben bei 745 B und 16° 22 ccm N.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_2Cl$:	Gefunden:
60,32 % C	60,36 % C
5,38 % H	5,48 % H
10,05 % N	10,11 % N
13,11 % HCl.	13,34 % HCl.

o-Amidobenzylbenzylamindichlorhydrat.

NH_2
HCl
$CH_2NHHClCH_2C_6H_5$.

25 gr granuliertes Zinn wurden mit 50 gr reiner Salzsäure übergossen und unter Abkühlung 10 gr o-Nitrobenzylbenzylaminchlorhydrat Messerspitzenweise eingetragen. Die Flüssigkeit wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit 2 Liter Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem Filtrat vom Schwefelzinn erhält man nach dem vollständigen Verdampfen des Wassers das salzsaure Salz der neuen Base als schwach gelbgefärbte Krystallmasse; dieselbe wird in absolutem Alkohol gelöst und etwas Äther zugegeben; es krystallisiert dann das Chlorhydrat in feinen weissen Nädelchen aus. Von Wasser wird es leicht aufgenommen, schwerer von absolutem Alkohol. Es schmilzt bei 210°. Ausbeute beträgt 8 gr. Wie die Chloranalyse ergab, haben wir ein Dichlorhydrat vor uns.

Chlorbestimmung:

0,1628 Subs. ergaben 0,1625 AgCl = 0,04133 HCl, entsprechend 25,38 % HCl.

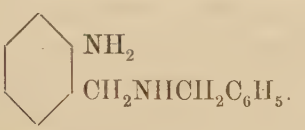
0,207 Subst. ergaben: 0,446 CO_2
„ „ „ 0,1225 H_2O.

0,215 Subst. ergaben bei 735 B. und 21° 20,7 ccm N.

Berechnet für $C_{14}H_{18}N_2Cl_2$:	Gefunden:
58,94 % C	58,74 % C
6,31 % H	6,57 % H
9,89 % N	10,08 % N
25,61 % HCl	25,38 % HCl.

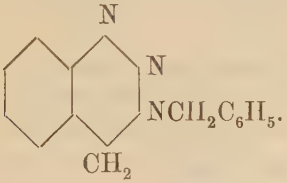
Ein Versuch, das salzsaure Salz analog zu reduzieren, misslang, indem trotz sorgfältigster Operation von 10 gr angewendeter Salzmenge nur circa ein Gramm eines dunkelgefärbten Rückstandes verblieb, aus dem sich kein reines Produkt gewinnen liess.

o-Amidobenzylbenzylamin.



Die Base, welche sich auf Zusatz von Alkali aus dem salzsauren Salz abscheidet, wird mit Äther ausgeschüttelt und erscheint nach dem Abdestillieren und Trocknen des Äthers als schwach gelbgefärbtes Öl, das sich leicht in Alkohol und Äther sowie Chloroform, etwas schwerer in Wasser löst.

β-Phenbenzyldihydrotriazin.



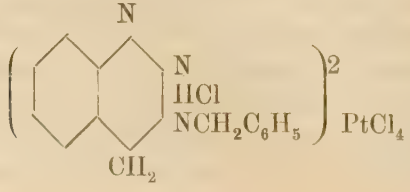
Die Darstellung dieses Triazins mit gemischt fett-aromatischem Substituenten aus dem o-Amidodibenzylamindichlorhydrat verläuft ziemlich glatt, indem man 2 gr von diesem Salz in Wasser löst, die Lösung ungefähr auf 0° in einer Eismischung abkühlt und nun allmählich das Doppelte der berechneten Menge Natriumnitrit in wässeriger Lösung hinzufügt. Die Reaktionsflüssigkeit bleibt vollkommen klar; erst nachdem die Salzsäure mit Soda neutralisiert, trübt sich die Flüssigkeit und scheidet langsam die neu entstandene Verbindung in gelben Nadeln ab. Man sammelt dieselben auf einem

Filter und wäscht aus, bis der Geruch der salpetrigen Säure vollkommen verschwunden ist. Aus der Mutterlauge kann auf weiteren Zusatz von Soda eine geringe Menge des Rohproduktes gewonnen werden. Zur völligen Reinigung wurde letzteres in Alkohol gelöst und die Lösung kurze Zeit bei einer Temperatur von etwa 50° mit Tierkohle geschüttelt. Die Flüssigkeit wird dadurch vollkommen farblos. Man verdünnt mit Wasser bis zur beginnenden Trübung; beim Erkalten der Lösung krystallisiert dann die Triazinbase in glänzenden schneeweissen Nadeln aus, die bei 89° erweichen und bei 91° unter Gasentwicklung schmelzen. Lässt man die ätherische Lösung des so gereinigten Produktes langsam verdunsten, so erhält man prachtvolle grosse, wohlausgebildete sechsseitige Tafeln, die wasserhell und vollkommen durchsichtig sind. Die neue Base ist leicht löslich in warmem Alkohol, in Benzol sowie Chloroform; von Ligroïn wird sehr wenig aufgenommen. In Wasser ist sie unlöslich. Man erhält ungefähr zwei Drittel Ausbeute des angewendeten o-Amidodibenzylamindichlorhydrats.

0,1116 Subst. ergaben bei 726 mm B., 15° 18,2 ccm.
0,2165 „ „ 0,6005 CO_2.
„ „ „ 0,119 H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$:	Gefunden:
75,34 % C	75,64 % C
5,82 % H	6,09 % H
18,83 % N.	19,23 % N.

Das Platindoppelsalz des β-Phenbenzyldihydrotriazinhydrochlorats



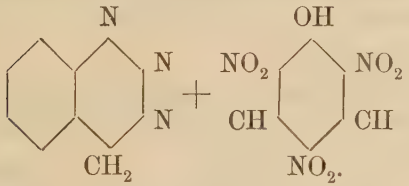
fällt aus der mit Platinchlorid versetzten und mit Salzsäure schwach angesäuerten alkoholischen Lösung der Base in feinen Kryställchen aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man wohl ausgebildete derbe Krystalle von gelber Farbe, die bei 101° unter Aufschäumen schmelzen; das Salz dissoziiert beim Erwärmen mit Wasser.

Platinbestimmung:

0,154 gr angew. Substanz ergaben 0,0360 metallisches Platin.

Berechnet für $C_{28}H_{28}N_6Pt.Cl_6$:	Gefunden:
23,23 % Pt.	23,24 % Pt.

Pikrat vom β-Phenbenzyldihydrotriazin.



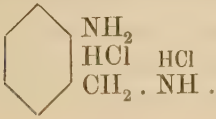
Dasselbe fällt auf Zusatz von kalter konzentrierter Pikrinsäurelösung zu einer alkoholischen Lösung des obigen Triazins in Form von orangegelben Nadeln aus, die sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol lösen und bei 167° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

0,179 Subst. lieferten 29,9 ccm N bei 722 mm B. und 13° T.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_6O_7$:	Gefunden:
18,58 % N.	18,74 % N.

o-Amidobenzyläthylamindichlorhydrat.



20 gr o-Nitrobenzyläthylaminchlorhydrat wurden in kleinen Portionen in die schwach erwärmte Mischung von 50 gr Zinn und 100 ccm konzentrierte Salzsäure eingetragen, wobei die Flüssigkeit jedesmal in heftiges Sieden geriet. Die vom Schwefelzinn abfiltrierte wässerige Lösung hinterliess beim Abdampfen das salzsaure Salz der Amidoverbindung als gelben Krystallbrei. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in wasserhellen grossen sechsseitigen Säulen. Zur Analyse wurde ebenfalls dieses Salz benutzt. Der Analyse nach haben sich zwei Moleküle Salzsäure angelagert.

Es ist leicht löslich in Wasser, schwierig in Alkohol. Schmelzpunkt 210°.

Chlorbestimmung:

0,208 gr Substanz ergaben 0,2675 AgCl = 0,06803 HCl.

Verbrennung:

0,128 gr Substanz lieferten 0,228 gr CO_2.

0,128 gr Substanz ergaben 0,0865 gr H_2O.

Berechnet für $C_9H_{14}N_2Cl$	Gefunden:
48,43 % C	48,51 % C
7,17 % H	7,5 % H
32,73 % HCl.	32,70 % HCl.

o-Amidobenzyläthylamin.

NH_2

$CH_2NHC_2H_5$.

Die freie Base erhält man mit Alkali aus dem salzsauren Salz als ein schwach gelbgefärbtes Öl, welches nach längerem Stehen eine rötliche Farbe annimmt. Es hat einen bitteren alkalischen Geschmack, ist in Wasser etwas löslich und erteilt demselben alkalische Reaktion. An der Luft zieht die Base Kohlensäure an. Sie ist ferner löslich in Äther, schwerer in absolutem Alkohol.

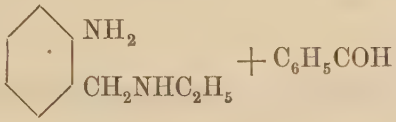
Sie wird bei niedriger Temperatur nicht fest, weshalb ihr salzsaures Salz zur Analyse verwendet wurde.

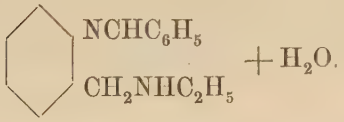
Kondensation von o-Amidobenzyläthylamin mit Benzaldehyd.

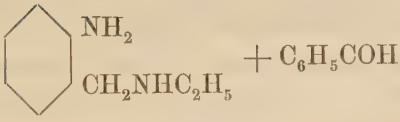
Eine konzentrierte alkoholische Lösung der Base wurde zuerst offen, dann am Rückflusskühler mit mehr als einem Molekül Benzaldehyd längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt.

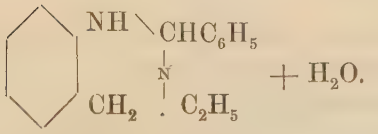
Es trat in keinem Falle Einwirkung ein; es entstand jedesmal eine schmutziggrüne zähflüssige Masse, welche aus keinem der angewandten Lösungsmittel krystallisierte.

Der Theorie nach wären für die Bildungsweise folgende Fälle denkbar gewesen:

I. 



II. 

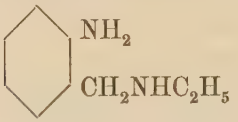


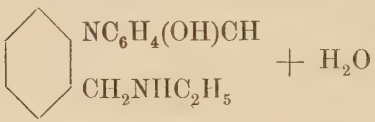
Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure würden die Benzylidenverbindungen Benzaldehyd abspalten, während sich die Verbindungen mit ringförmiger Konstitution wie II nicht spalten liessen.

Kondensation von o-Amidobenzyläthylamin mit Salicylaldehyd.

Molekulare Gewichtsteile der Base und des Aldehyds wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Das angebliche Reaktionsprodukt, eine harzige Masse, konnte nicht gereinigt werden.

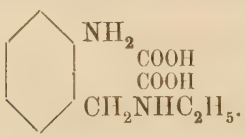
Der Prozess wäre im positiven Falle so:





verlaufen.

Oxalat von o-Amidobenzyläthylamin.



Eine ätherische Lösung der Base wurde mit einer konzentrierten ätherischen Lösung von Oxalsäure allmählich zusammengebracht. Es fiel ein amorphes Produkt aus, welches aus Alkohol in schneeweissen Blättchen erhalten wurde.

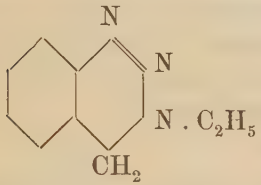
Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und schmilzt bei 184°.

Stickstoffbestimmung:

0,192 gr Substanz ergaben bei 732 mm B. und 19° T. 20,5 ccm Stickstoff.

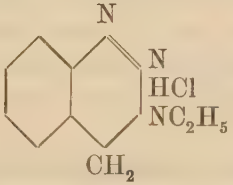
Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O_4$:	Gefunden:
11,66 % N.	11,81 % N.

β-Phenäthyldihydrotriazin.



3 gr salzsaures o-Amidobenzyläthylamin wurden in der dreissigfachen Menge Wasser gelöst und bei einer Abkühlung von + 1° mit der berechneten Menge Natriumnitrit in wenig Wasser langsam versetzt, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbte. Die auf Zusatz von Natriumkarbonat sich trübende Lösung wurde darauf mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten die neue Base als ein gelbliches Öl von eigentümlichem blumenartigen Geruch, das nicht in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Dieses Triazin ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, von Wasser wird wenig aufgenommen. Schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade erleidet es Zersetzung. Da die Salze dieser neuen Base sehr gut krystallisieren, so wurde die analytische Untersuchung auf diese beschränkt.

Salzsaures β-Phenäthyldihydrotriazin.



wird aus der gut getrockneten ätherischen Lösung der Base durch alkoholische Salzsäure gefällt und stellt gelblichweisse Kryställchen dar, welche unter dem Mikroskop als Täfelchen erscheinen. Löst man dieselben in etwas absolutem Alkohol und setzt Äther bis zur beginnenden Trübung hinzu, so erhält man die Verbindung in deut-

lichen Nadeln, welche bei 141° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorbestimmung:

0,183 gr Substanz ergaben 0,133 AgCl = 0,03382 gr HCl, entsprechend 18,48 % HCl.

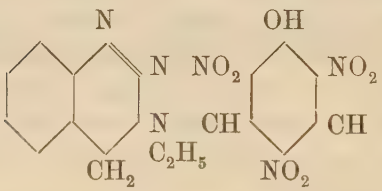
Verbrennung:

0,099 gr Substanz ergaben bei 740 mm B. und 15° T. 18,5 ccm N.

0,1585 gr Substanz lieferten 0,320 CO_2.
" " " " 0,089 H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}N_3Cl$:	Gefunden:
54,82 % C	55,05 % C
6,07 % H	6,23 % H
21,26 % N	21,28 % N
18,48 % HCl.	18,48 % HCl.

Pikrat von β-Phenäthyldihydrotriazin.



Die alkoholische Lösung der Base wird mit einer kaltgesättigten Pikrinsäurelösung in Alkohol im Überschuss versetzt. Die sich trübende Mischung wird bis zur Klärung erwärmt und langsam erkalten gelassen, worauf sich sternförmig gruppierte Nadeln von hellgelber Farbe ausscheiden, die bei 150° unter Aufschäumen schmelzen.

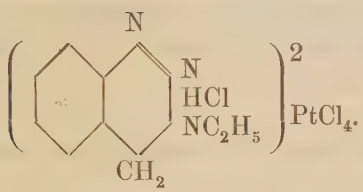
Das Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem sowie in kochendem Alkohol.

Stickstoffbestimmung:

0,125 gr Substanz ergaben bei 739 mm B. und 16° T. 23,8 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_6O_7$:	Gefunden:
21,53 % N.	21,56 % N.

Platindoppelsalz von β-Phenäthyldihydrotriazin.



Aus der alkoholischen Lösung des salzsauren β-Phenäthyldihydrotriazins erhält man beim Versetzen mit konzentrierter Platinchloridlösung dieses Doppelsalz in orangegelben Nädelchen, die bei 70° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol.

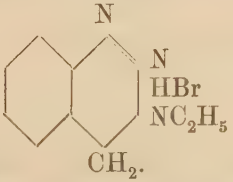
Platinbestimmung:

0,135 gr Substanz enthielten 0,037 Platin.

Berechnet für $C_{18} . H_{24}N_6Cl_6Pt$:	Gefunden:
27,28 % Pt.	27,46 % Pt.

In analoger Weise wurde versucht, ein Golddoppelsalz zu erhalten, es fiel jedoch stets auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base das salzsaure β-Phenäthyldihydrotriazin aus, was durch die übereinstimmenden Schmelzpunkte bewiesen wurde.

β-Phenäthyldihydrotriazinhydrobromat.



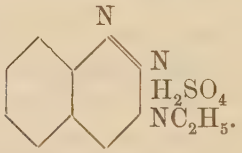
Versetzt man die Lösung der Base in Alkohol mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure und fügt Äther bis zur beginnenden Trübung hinzu, so scheidet sich das Salz in derben, ziemlich weissen Nadeln aus, die sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 151°.

Brombestimmung:

0,104 gr Substanz gaben 0,0810 AgBr = 0,03446 Br.

Berechnet für $C_9H_{12}N_3Br$:	Gefunden:
33,05 % Br.	33,13 % Br.

Sulfat des β-Phenäthyldihydrotriazins.



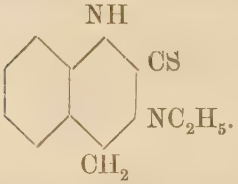
Dieses Salz wird analog dem vorhergehenden hergestellt, indem man zu einer konzentrierten alkoholischen Lösung der Basis einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und hierauf absoluten Äther hinzufügt, bis Trübung eintritt. Es krystallisiert dann in büschelförmig gruppierten Blättchen von gelblicher Farbe, die bei 150° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösen.

Schwefelbestimmung:

0,159 gr Substanz ergaben 0,144 $BaSO_4$ = 0,01977 S.

Berechnet für $C_9H_{13}N_3O_4S$:	Gefunden:
12,34 % S.	12,33 % S.

Äthylthiotetrahydrochinazolin.



10 gr o-Amidobenzyläthylamindichlorhydrat wurden mittelst Alkali in die freie Base verwandelt und letztere mit einem Überschuss an Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von etwa dem gleichen Volumen verdünnten alkoholischen Kalis drei bis vier Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Die Einwirkung des Schwefel-

kohlenstoffs ist eine so heftige, dass die Flüssigkeit von selbst zu sieden beginnt, auch scheidet sich ein Teil des Reaktionsproduktes sofort aus, jedoch empfiehlt es sich, zur vollständigen Überführung des Diamins in den Thioharnstoff, die Flüssigkeit in der angegebenen Weise zu behandeln.

Nach Beendigung dieser Operation wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und die zurückbleibende alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, worauf sich sofort weisse glänzende voluminöse Blättchen ausscheiden, welche dem Sulfocarbanilid sehr ähnlich sind. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden sie gereinigt und zeigten den Schmelzpunkt bei 185°.

Es wurden nur drei Gramm von diesem Produkt gewonnen. Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich unlöslich in Äther und Wasser.

Gegen Alkalien und Säuren verhält sich diese neue Verbindung vollkommen indifferent. Sie ist nicht identisch mit dem von Soederbaum und Widmann[1]) erhaltenen Phenäthyldihydrothiomiazin, welchem die gleiche Konstitution zukommen sollte; letzteres schmilzt bereits bei 103° und ist auch in seinen übrigen Eigenschaften mit dem von mir dargestellten Körper durchaus vorschieden.

Schwefelbestimmung:

0,241 gr Substanz lieferten 0,295 $BaSO_4$ entsprechend 0,04051 gr S.

Verbrennung:

0,1355 gr Substanz ergaben bei 742 B. und 14° C.T. 17,3 ccm N.

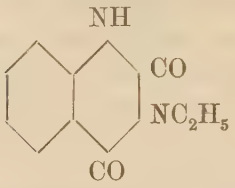
0,1845 gr Subst. ergaben 0,424 CO_2.
„ „ „ „ 0,110 H_2O.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXII, 2936.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S$:	Gefunden:
62,82 % C	62,59 % C
6,31 % H	6,62 % H
14,58 % N	14,66 % N
16,66 % S.	16,81 % S.

Äthyldiketotetrahydrochinazolin.



1 gr Äthylthiotetrahydrochinazolin wurde in der Siedehitze in Wasser suspendiert und allmählich mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Auf diese Weise geht die Oxydation rasch vor sich. Es wurde so lange eingetragen, bis sich die Reaktionsflüssigkeit nicht mehr entfärbte. Zur Zerstörung des überschüssigen Permanganates wurde etwas Alkohol zugesetzt und nun heiss vom Braunstein abfiltriert. Das klare ziemlich farblose Filtrat wurde etwas konzentriert und dann mit Essigsäure neutralisiert, worauf sich beim Erkalten das Oxydationsprodukt in fast weissen Nadeln ausschied, welche aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Durch Einengen der Mutterlauge und durch Auskochen der Braunsteinrückstände wurde noch eine geringe Menge des Produktes gewonnen. Man erhält ungefähr die Hälfte des angewandten Thioproduktes als Ausbeute.

Der neue Körper ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und wird auch von verdünnten Alkalien aufgenommen und zwar zeigen diese Lösungen schöne blaue Fluoreszenz.

Diese Verbindung scheint nicht identisch zu sein

mit dem von Soederbaum[1]) gewonnenen Phenyläthyldiketomiazin, zu welchem er durch dasselbe Oxydationsmittel vom Phenäthyldihydrothiomiazin gelangte. Die Verbindungen haben zwar in Bezug auf Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse und ihr Verhalten gegen Alkali grosse Ähnlichkeit mit einander, jedoch wird der Schmelzpunkt von genanntem Forscher um 7° höher angegeben.

Verbrennung:

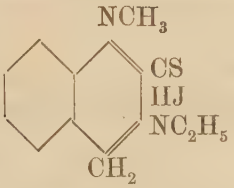
0,095 gr Subst. ergaben bei 733 B. und 15° T. 12,5 ccm N.

0,1635 gr Substanz gaben 0,3775 CO_2.

" " " " 0,079 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
63,15 % C	62,96 % C
5,26 % H	5,36 % H
14,73 % N.	14,78 % N.

Methyläthylthiotetrahydrochinazolinhydrojodat.



2 gr Äthylthiotetrahydrochinazolin wurden 60 ccm Methylalkohol und einem Überschuss von Jodmethyl (etwa 3 gr) im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Die Flüssigkeit hatte sich gelb gefärbt und auch nach dem Erkalten fand keine Ausscheidung statt. Es wurde nun vorsichtig Äther hinzugegeben, worauf prächtige gelbgefärbte Krystalle ausfielen. Nach dem Verdunsten des Äthers kann man aus der Mutterlauge durch ferneren Zusatz eine weitere Menge erhalten. Die Ausbeute ist eine sehr gute. Dieselben krystallisierten aus Äthylalkohol, worin sie schwer löslich sind, in rosettenförmig

[1]) Berichte XXIII, 2186.

gruppierten Nadeln. Das neue Produkt ist leicht löslich in Wasser, ferner in Chloroform und ist empfindlich gegen Licht, an welchem es sich rötlich färbt.

Die Substanz wurde im geschlossenen Rohr mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale verbrannt, indem sich bei Anwendung einer Kupferspirale zu hohe Zahlen ergaben, da Joddämpfe in die Apparate gelangten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Jodbestimmung:

0,2825 gr Subst. lieferten 0,1995 gr AgJ = 0,10761 gr J.

Verbrennung:

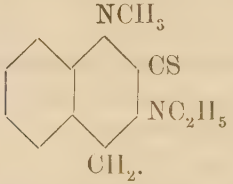
0,121 gr Subst. gaben bei 743 B. u. 14° C. T. 9 ccm N.

0,180 gr Substanz gaben 0,269 CO_2.

„ „ „ „ 0,0795 H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{15}N_2JS$:	Gefunden:
4,49 % H	4,78 % H
39,52 % C	39,86 % C
8,38 % N	8,55 % N
38,02 % J.	38,09 % J.

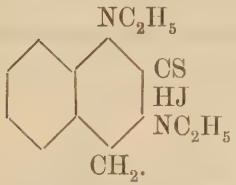
Methyläthylthiotetrahydrochinazolin.



Diese Base wird durch Behandlung seines jodwasserstoffsauren Salzes mit Alkalien und Ausschütteln mit Äther als ein hellgelbes Öl von eigentümlichem scharfen Geruch erhalten, welches Brennen auf der Haut verursacht. Es ist leicht löslich in Äther, Essigäther, Chloroform, Benzol und Alkohol, schwieriger in Ligroïn. Aus Essigäther schieden sich an der Oberfläche des Becherglases nach längerem Stehen im Keller weiche mit einem Öl verunreinigte Blättchen aus. Dieselben

wurden auf einen Thonteller gestrichen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Nach mehrtägigem Stehen im evacuierten Exsiccator schieden sich kleine rautenförmige Täfelchen aus, welche nach mehrtägigem Trocknen im Exsiccator den Schmelzpunkt bei 65° zeigten. Da jedoch die Ausbeute eine sehr minimale war, wurde das jodwasserstoffsaure Salz analysiert.

Diäthylthiotetrahydrochinazolinhydrojodat.



2 gr Äthylthiotetrahydrochinazolin wurden mit circa 60 gr Äthylalkohol im Rohr während vier Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Aus dem Inhalt des Rohres wird das Salz auf Ätherzusatz gefällt in Form von voluminösen Blättchen, welche nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Das Hydrojodat ist löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. Es schmilzt bei 152° und wird am Licht unter Braunfärbung zersetzt.

Diäthylthiotetrahydrochinazolin

wurde ebenfalls durch Zerlegen des jodwasserstoffsauren Salzes mit Ätzkali und Ausschütteln mit Äther gewonnen. Es zeigt dieselben Eigenschaften wie die analoge Methylverbindung und stellt ein gelbes stechend riechendes Öl dar, welches ebenfalls auf der Haut Brennen verursacht und auf keine Weise fest zu erhalten war. Äther, Chloroform, Benzol lösen es leicht auf. In Alkohol und Essigäther ist die Base weniger leicht löslich. Analysiert wurde das jodwasserstoffsaure Salz.

Jodbestimmung:

0,230 gr Substanz ergaben 0,1555 gr AgJ = 0,08373 gr J.

Verbrennung:

0,160 gr Substanz lieferten 0,073 H_2O.

„ „ „ „ 0,2445 CO_2.

Berechnet für $C_{12}H_{17}N_2JS$:	Gefunden:
4,89 % H	5,06 % H
41,49 % C	41,67 % C
36,40 % J.	36,46 % J.

o-Nitrobenzyläthylnitrosamin.

5 gr salzsaures o-Nitrobenzyläthylamin wurden in Wasser gelöst und mit HCl angesäuert, alsdann liess ich die wässerige Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit unter stetem Umschütteln bei guter Kühlung langsam einfliessen. Die Flüssigkeit wurde durch Ausscheidung eines flockigen Körpers trübe und sofort mit Äther ausgezogen, wobei nach dem Trocknen und Verdunsten vier Gramm eines gelbbraunen Öls zurückblieben, welches das gewünschte Nitrosamin war und die Liebermannsche Reaktion gab. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Reduktion des o-Nitrobenzyläthylnitrosamins.

Die Reduktion wurde nach der von E. Fischer[1]) angegebenen allgemeinen Methode zur Gewinnung der Hydrazine vollzogen.

9 gr des aus 10 gr Nitrosalz gewonnenen Nitrosamins

[1]) Annalen 190, 152.

wurden in 150 gr Alkohol unter Zusatz von 30 gr Eisessig gelöst und diese Lösung allmählich in 100 gr Alkohol, welcher 30 gr Zinkstaub suspendiert enthielt, bei 15 — 20° eingetragen. Dieses Gemisch blieb einige Stunden stehen und wurde dann vom überschüssigen Zinkstaub und abgeschiedenen Zinkacetat abfiltriert. Die Beendigung der Reaktion erkannte man daran, dass auf Zusatz von Eisessig zu einer Probe der Lösung keine Temperaturerhöhung eintrat. Das Filtrat wurde auf etwa ein Drittel auf dem Wasserbade eingeengt, mit konzentrierter Natronlauge bis zur Lösung des ausgefallenen Zinkhydroxyds versetzt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nachdem der Äther abdestilliert, blieb ein gelbes Öl zurück, welches ich für das gewünschte o-Amidobenzyläthylhydrazin hielt.

Es wurde nun durch Zusatz einer gesättigten ätherischen Oxalsäurelösung das Oxalat dieser Verbindung hergestellt.

Das zweimal umkrystallisierte Produkt schmolz bei 184°. Der übereinstimmende Schmelzpunkt und die ungemein leichte Löslichkeit des sich ebenso verhaltenden und zu gleicher Zeit hergestellten Oxalats des o-Amidobenzyläthylamins bestätigten, dass sich anstatt des oxalsauren o-Amidobenzyläthylhydrazins dieses gebildet hatte.

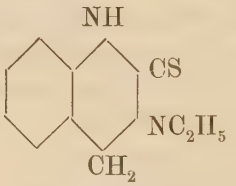
Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Äthylthiotetrahydrochinazolin.

2 gr Thiochinazolin wurden mit 30 gr Essigsäureanhydrid 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Diese saure Lösung wurde mit Wasser versetzt und unter Zusatz des verdampfenden Wassers zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids zwei Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde Natronlauge hinzugefügt und das Ganze mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des getrockneten Äthers hinterblieben weisse Blättchen, welche

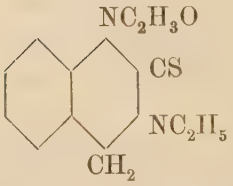
bei 185° schmelzen und sich als unverändertes Äthylthiotetrahydrochinazolin erwiesen.

Es wurden nun weitere Versuche gemacht, indem die Base mit Essigsäureanhydrid je 5 Stunden im Rohr erst auf 120° und später auf 150° erhitzt wurde. Es trat ebenfalls keine Reaktion ein und wurde wieder unveränderte Ausgangsbase zurückgewonnen.

Die Reaktion hätte auf folgende Weise vor sich gehen können:



$+ (C_2H_3O)^2O =$

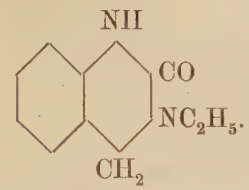


$+ CH_3COOH.$

Oxydation des Äthylthiotetrahydrochinazolins mit Quecksilberoxyd.

Es wurde nun versucht, im Thiochinazolin den Schwefel durch Sauerstoff zu ersetzen. Zu diesem Zwecke wurden 2 gr des Thioproduktes im Einschlussrohr drei Stunden lang auf 120° erhitzt. Das gelbe Quecksilberoxyd hatte sich nun in schwarzes Sulfid verwandelt, von welchem heiss abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde im Exsiccator verdunstet, worauf sich nach mehrtägigem Stehen unreine, büschelförmig gruppierte Kryställchen abschieden. Dieselben wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Benzol mit Gasolin umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise schneeweisse Nadeln, welche löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser sind und bei 142° schmelzen.

Leider konnte wegen des zu geringen Vorrates keine Analyse gemacht werden. Das Produkt würde als ein Äthylketotetrahydrochinazolin zu bezeichnen sein von folgender Formel:



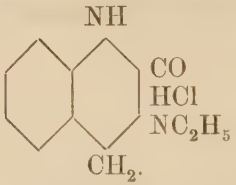
Einwirkung von Phosgen auf o-Amidobenzyläthylamin.

Es wurde nun auch der Versuch gemacht, das Äthylketotetrahydrochinazolin auch direkt aus o-Amidobenzylamin zu gewinnen, indem letztere Base in der 100fachen Menge Äther gelöst und mit der berechneten Menge einer 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol versetzt wurde. Die Flüssigkeit trübte sich infolge von Ausscheidung der salzsauren Amidobase, welche durch die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure entsteht. Zur Lösung derselben wurde Wasser hinzugefügt und das Ganze mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers schied sich eine durch Toluol verunreinigte klebrige Krystallmasse aus, welche aus wenig heissem Benzol unter Gasolinzusatz umkrystallisiert wurde. Auf diese Weise wurden weisse Nadeln erhalten, die bei 142° schmelzen.

Dieser Körper scheint identisch zu sein mit dem Ketoprodukt, welches bei der Oxydation von Äthylthiotetrahydrochinazolin mit HgO entstand, indem es nicht nur den gleichen Schmelzpunkt, sondern dieselben Löslichkeitsverhältnisse aufweist.

Wenn man die oben erwähnte durch Toluol verharzte Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man ein chlorhaltiges Produkt, und in der That wurde durch eine Chlorbestimmung bewiesen, dass sich ein

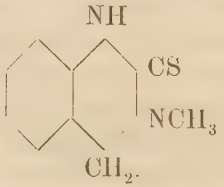
Molekül HCl angelagert hat und wir es mit salzsaurem Äthylketotetrahydrochinazolin zu thun haben:



Dieses Salz schmilzt bei 195°. Behandelt man es mit Alkali und schüttelt mit Äther aus, so erhält man wieder eine Base vom Schmelzpunkt 142°.

Leider konnte wegen Mangel an Substanz keine Kohlenwasserstoffbestimmung gemacht werden, um in vorliegendem Falle eine endgültige Entscheidung treffen zu können.

Methylthiotetrahydrochinazolin.



Zur Darstellung wurden ungefähr 8 gr o-Amidobenzylmethylamin mit einem Überschuss von Schwefelkohlenstoff unter Zusatz des gleichen Volumens von alkoholischem Kali drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs ist in der Kälte schon eine sehr heftige. Nach Beendigung dieser Operation wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestilliert und die zurückbleibende alkoholische Lösung mit viel Wasser verdünnt. Es fällt das Produkt in rötlich gefärbten Blättchen aus.

Dieselben wurden aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle behufs Entfärbung umkrystallisiert. Die Mutterlauge wurde fast bis zur Trockne verdampft und noch-

mals mit Wasser versetzt, worauf eine geringe Menge des Rohproduktes erhalten wurde. Die Ausbeute betrug nur 3 gr. Aus Alkohol krystallisiert der neue Körper in schönen weissen Nadeln. Aus der alkoholischen Mutterlauge kann man den Rest auf Zusatz von Wasser in Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 181°. Chloroform und Benzol nehmen diese Verbindung leicht auf. Ferner ist sie in heissem Alkohol löslich, in Wasser und Äther; gegen Alkalien und Säuren verhält sie sich vollkommen indifferent.

Schwefelbestimmung:

0,224 gr Substanz gaben 0,291 gr $BaSO_4$ = 0,03997 gr S.

Stickstoffbestimmung:

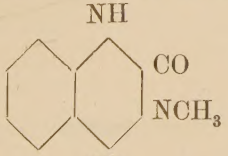
0,119 gr Subst. lieferten bei 735 B. und 23° T. 17,3 ccm N.

Berechnet für $C_9H_{10}N_2S$:	Gefunden:
15,73 % N	15,82 % N
17,97 % S.	17,83 % S.

Oxydation des Methylthiotetrahydrochinazolins mit Quecksilberoxyd.

Analog wie bei der Oxydation der Äthylverbindung wurden 2 gr Methylthiotetrahydrochinazolin im Einschlussrohr mit Quecksilberoxyd behandelt. Es trat Reaktion ein und wurde eine geringe Menge schneeweisser Blättchen erhalten, welche bei 139° schmolzen. Leider konnte wegen der zu geringen Ausbeute keine Analyse gemacht werden.

Das Produkt ist löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und ist jedenfalls das gewünschte Methylketotetrahydrochinazolin von der Zusammensetzung:



Curriculum Vitae.

Sebastianus Dormeir Frisigensis, cum in gymnasio per sex annos, ut praescriptum est, litteris studuisset, in urbe patria elementa pharmaciae artesque adjutrices intra tres annos didicit. Quas artes postquam tres annos ad vitae usum exercuit, anno millesimo octingentesimo octogesimo quinto in universitatem Lipsiensem transiit, ubi pharmaciae et physicis operam dedit.

Ibidem et scholis et experimentis intererat Ambronii, Beckmanni, Bischoffii, Boehmii, Hankelii, Hirzelii, Schenkii, G. Wiedemanni, Wisliceni professorum universitatis, qui doctrinarum scientiam ejus anno millesimo octingentesimo octogesimo septimo publice temptaverunt.

Deinde rursus per quinque annos munere pharmacopolae functus anno millesimo octingentesimo nonagesimo secundo in universitatem Erlangensem migravit. Magistris ille utebatur his professoribus: Beckmanno, O. Fischero, Hilgero, Paalo, Oebbeckio, Reesio, E. Wiedemanno.

Hoc opus in museo O. Fischeri ordinarii publici universitatis Erlangensis compositum atque ab ordine philosophorum ejusdem academiae comprobatum est, quo facto a. d. VI. cal. Sept. anni millesimi octingentesimi nonagesimi tertii, per colloquia expertus, Sebastianus Dormeir in amplissimum philosophiae doctorum ordinem rite promotus est.